

51

Int. Cl. 2:

B 01 J 23/88

C 07 C 02

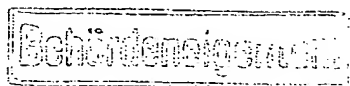
19

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT



DT 26 35 031 A 1

11

Offenlegungsschrift 26 35 031

21

Aktenzeichen:

P 26 35 031.2

22

Anmeldetag:

4. 8. 76

43

Offenlegungstag:

28. 7. 77

30

Unionspriorität:

32 33 31

18. 8. 75 Japan 99890-75

54

Bezeichnung:

Katalysator zur Herstellung einer $\alpha\beta$ -ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren

71

Anmelder:

Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., Tokio

74

Vertreter:

Haßler, W., Dr.; Schrumpf, F., Dipl.-Chem.; Pat.-Anwälte,
5880 Lüdenscheid und 5160 Düren

72

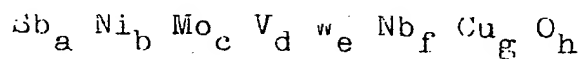
Erfinder:

Kadowaki, Koju; Takagi, Kenji; Tanaka, Yoshiaki; Ibaraki (Japan)

DT 26 35 031 A 1

P a t e n t a n s p r ü c h e

① Katalysator zur Herstellung einer α,β -ungesättigten aliphatischen Carbonsäure durch Dampfphasenoxidation des entsprechenden α,β -ungesättigten aliphatischen Aldehyds, bestehend im wesentlichen aus einem aktivierten Oxidkomplekkatalysator von Antimon, Nickel, Molybdän, Vanadin und Niob oder Kupfer als zwingende Bestandteile und Wolfram als disponiblen Bestandteil nach der Formel:



mit $a = 100$, $b = 15$ bis 150 , $c = 10$ bis 500 , $d = 5$ bis 150 , $e = 0$ bis 100 , $f = 0$ bis 100 , $g = 0$ bis 50 ($g \neq 0$, wenn $f = 0$), und mit $h \leq 2950$ (gegeben durch die Wertigkeiten der anderen Elemente) jeweils in Atomverhältnissen.

2. Katalysator nach Anspruch 1, mit $a = 100$, $b = 20$ bis 120 , $c = 15$ bis 400 , $d = 5$ bis 120 , $e = 0$ bis 80 , $f = 0$ bis 80 , $g = 0$ bis 40 ($g \neq 0$, wenn $f = 0$), und $h \leq 2410$.

3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Teil des Nickel, Antimon und Sauerstoff als Nickelantimonat (NiSb_2O_6) innerhalb der Katalysatorzusammensetzung vorliegt.

4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß derselbe zur Herstellung von Acrylsäure durch katalytische Oxidation von Acrolein verwendet wird.

5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß derselbe zur Herstellung von Methacrylsäure durch katalytische Oxidation von Methacrolein verwendet wird.

6. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Einsatzgas zur Herstellung von Acrylsäure

709830/0983

ORIGINAL INSPECTED

ein Acrolein enthaltendes Reaktionsgas ist, das durch Oxidation von Propylen erhalten ist.

7. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator im wesentlichen Sb, Ni, Mo, V, W, und Cu enthält.

8. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß derselbe im wesentlichen Sb, Ni, Mo, V und Nb enthält.

9. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß derselbe im wesentlichen Sb, Ni, Mo, V, Nb und Cu enthält.

10. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß derselbe im wesentlichen Sb, Ni, Mo, V, W, Nb und Cu enthält.

Patentanwalt

Dr. Werner Haßler

D-5880 Lüdenscheid

2635031

Lüdenscheid, 3. August 1976 - 1

Patentanwalt

Dipl.-Chem. Frithjof Schrumpf

D-5160 Düren

- 3 -

Anmelderin: Mitsubishi Petrochemical Company Limited
5-2, Marunouchi, 2-Chome,
Chiyoda-Ku, Tokyo-To, Japan

Katalysator zur Herstellung einer α,β -ungesättigten
aliphatischen Carbonsäure

Die Erfindung betrifft einen Katalysator zur Herstellung einer α,β -ungesättigten aliphatischen Carbonsäure durch Dampfphasenoxidation des entsprechenden α,β -ungesättigten aliphatischen Aldehyds.

Bekannt ist die Herstellung α,β -ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren wie Acrylsäure und Methacrylsäure durch katalytische Dampfphasenoxidation der entsprechenden α,β -ungesättigten aliphatischen Aldehyde wie Acrolein und Methacrolein. Für diese Oxidationsreaktion sind bereits verschiedene Katalysatoren bekannt.

Katalysatoren zur Herstellung von Acrylsäure aus Acrolein sind in den japanischen Bekanntmachungsschriften 22 850/1965, 1 775/1966, 1 622/1967, 17 195/1967, 9 045/1968, 12 129/1969, 12 886/1969, 26 287/1969, 44/1972, 48 371/1972, 16 493/1973, 19 296/1973 und den japanischen Offenlegungsschriften 2 011/1971 8 360/1972, 18 823/1972, 43 922/1974 beschrieben. Die vorgeschlagenen Arbeitsweisen haben die vorhandenen Probleme bis zu einem gewissen Grad gelöst. Jedoch sind die verfügbaren Arbeitsweisen hinsichtlich der technischen Erfordernisse nicht in vollem Umfang zufriedenstellend. Die herkömmlichen Katalysatoren

709830/0963

besitzen verschiedene Unzulänglichkeiten hinsichtlich der verschiedenen Anforderungen an technische Katalysatoren, nämlich hinsichtlich einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit, einer hohen Ausbeute, einer langen Lebensdauer, einer ausreichenden mechanischen Festigkeit, einer Reproduzierbarkeit des Verfahrensablaufs und einfacher Reaktionsbedingungen.

Ob ein Katalysator diese Forderungen erfüllt oder nicht, hängt hauptsächlich von den Kenngrößen der Katalysatorzusammensetzung ab. Mit anderen Worten sind die Eigenschaften eines Katalysators mehr oder weniger durch die Katalysatorzusammensetzung beschränkt, obgleich diese Eigenschaften durch die Herstellungsweise des Katalysators, die Art der Aktivierung, die Verwendung von Trägerstoffen und durch andere Maßnahmen abgewandelt werden können.

Es ist deshalb klar, daß die Auswahl einer geeigneten Katalysatorzusammensetzung selbst, zur Erzielung besserer Ergebnisse wichtig ist.

Eine Katalysatorzusammensetzung, die im wesentlichen Antimon, Nickel, Molybdän und Vanadin umfaßt, ist in der japanischen Offenlegungsschrift 18 823/1972 beschrieben. Ein Katalysator im wesentlichen der Zusammensetzung aus Antimon, Nickel, Molybdän, Vanadin und Wolfram ist in der japanischen Offenlegungsschrift 43 922/1974 beschrieben. Der zuletzt genannte Katalysator ist im Hinblick auf die Ausbeute an Acrylsäure aus Acrolein, im Hinblick auf die Lebensdauer des Katalysators, auf die Reproduzierbarkeit der Arbeitsweise verbessert und früheren Katalysatoren überlegen. Die Ausbeute an Acrylseure beträgt bei einer Temperatur von 270° C für einen früheren Katalysator 84,2 %, für den zuletzt genannten Katalysator bei einer Temperatur von 250° C 86,8 %.

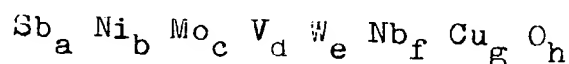
Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines wirksamen Katalysators zur Herstellung von α,β -ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren durch katalytische Dampfphasenoxidation der ent-

709830/0963

- 3 -
- 5 -

sprechenden α,β -ungesättigten aliphatischen Aldehyde. Die Erfindung soll ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung α,β -ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren aus entsprechenden α,β -ungesättigten aliphatischen Aldehyden unter Verwendung dieses Katalysators ermöglichen.

Diese Aufgabe wird nach der Erfindung durch einen Katalysator gelöst, bestehend im wesentlichen aus einem aktivierten Oxidkomplekkatalysator von Antimon, Nickel, Molybdän, Vanadin und Niob oder Kupfer als zwingende Bestandteile und Wolfram als disponiblen Bestandteil nach der Formel:



mit $a = 100$, $b = 15$ bis 150 , $c = 10$ bis 500 , $d = 5$ bis 150 , $e = 0$ bis 100 , $f = 0$ bis 100 , $g = 0$ bis 50 ($g \neq 0$, wenn $f = 0$), und mit $h \leq 2950$ (gegeben durch die Wertigkeiten der anderen Elemente) jeweils in Atomverhältnissen.

h gibt die Anzahl der Sauerstoffatome an, wenn mindestens ein Teil der genannten Elemente als Oxide vorliegen. Der Wert von h ist durch die Wertigkeiten der anderen Elemente festgelegt und demzufolge durch die Konfiguration der anderen Elemente und die Herstellungsweise des Katalysators bestimmt. Der Maximalwert $h = 2950$ wird dann erreicht, wenn die anderen Werte $a \dots g$ ihren Maximalwert haben und diese Elemente als Oxide höchster Wertigkeit vorliegen.

Wenn die Werte $a \dots g$ außerhalb der angegebenen Bereiche liegen, läßt sich die Zielsetzung der Erfindung nicht erreichen.

Nomalerweise liegen die genannten Werte in folgenden Grenzen:
 $a = 100$, $b = 20$ bis 120 , $c = 15$ bis 400 , $d = 5$ bis 120 ,
 $e = 0$ bis 80 , $f = 0$ bis 80 , $g = 0$ bis 40 ($g \neq 0$, wenn $f = 0$)
 und Maximalwert von $h = 2410$.

- 4 -
6

Der Katalysator nach der Erfindung liefert Acrylsäure in hoher Ausbeute z. B. bei 270° C in einer Ausbeute von 91,2 %. Der Katalysator hat eine ausgezeichnete Stabilität, eine lange Lebensdauer und einen weiten Bereich zulässiger Reaktionsbedingungen. Der Katalysator ist besonders brauchbar für das sog. zweistufige kontinuierliche Verfahren, nach dem ein Acrolein enthaltendes Gas, das durch katalytische Oxidation von Propylen erhalten ist, oxidiert wird.

Der Katalysator nach der Erfindung unterscheidet sich von herkömmlichen Katalysatoren dadurch, daß der Katalysator die oben genannte Zusammensetzung hat und daß die Antimon- und Nickelkomponenten vorzugsweise als Nickelantimonat (NiSb_2O_6) vorliegen. Die Bildung von Nickelantimonat ist vorzuziehen, damit man die gewünschten Eigenschaften des Katalysators erreicht. Indem hierauf besonders geachtet wird, können herkömmliche Ausgangsstoffe und Verfahren zur Zubereitung eines solchen Katalysators im Rahmen der Erfindung zur Anwendung kommen. Die Katalysatorzusammensetzung nach der Erfindung kann in einen herkömmlichen Träger imprägniert oder auf einen porösen, gegossenen Träger aufgebracht werden. Als Träger kann man verwenden: Kieselerde, Tonerde, Infusorienerde, Diatomeenerde, feuerfeste Tonerde, Carborundum.

Als Ausgangsstoffe zur Herstellung des Katalysators kann man die entsprechenden Metalle, deren Oxide, deren Aquoxide, deren anorganische oder organische Salze verwenden, die sich durch Calcinieren in Oxide umwandeln lassen. Beispiele solcher Stoffe sind metallisches Antimon, Antimonoxid; Nickelnitrat, Nickelchlorid; Ammoniummolybdat, Molybdänoxid, Molybdänsäure; Ammoniumvanadat, Vanadinoxid, Vanadyloxalat; Ammoniumwolframat, Wolframoxid, Wolframsäure; Niobhydroxid, Nioboxalat; Kupferchlorid, Kupferniträt.

709830/0963

- 5 -
- 7 -

Im folgenden wird eine Ausführungsform zur Herstellung eines Katalysators nach der Erfindung erläutert, der Antimon, Nickel, Molybdän, Vanadin, Niob, Kupfer und Kieselerde umfaßt. Zu einer wässrigen Nickelnitratlösung wird Antimontrioxidpulver zugegeben. Das erhaltene Gemisch wird unter Umrühren zur Trockene eingedampft und anschließend bei einer Temperatur zwischen 300 und 1000° C in Gegenwart von Luft calciniert. Dabei wird aus den Antimon- und Nickelbestandteilen (NiSb_2O_6) gebildet. Entsprechend dem jeweiligen Mischungsverhältnis bildet das im Überschuß vorhandene Antimon oder Nickel ein Oxid; dieses Oxid zeigt jedoch innerhalb des erhaltenen Katalysators keinen nachteiligen Einfluß. Das erhaltene Pulver wird mit einer wässrigen Lösung von Ammoniumparamolybdat, Ammoniummetavanadat, Niobhydroxid und Cuprochlorid gemischt, worauf Kieselgelpulver zugegeben wird. Das Gemisch wird auf eine Temperatur zwischen 40 und 100° C erhitzt und zur Trockene eingedampft. Das erhaltene Gemisch wird sodann zu einem Pulver gemahlen und erhält erforderlichenfalls einen Zusatz eines Gleitmittels wie Graphit. Das Pulver wird tablettiert und dann calciniert.

Die Calcinierungstemperatur ist für die Zubereitung des Katalysators sehr wichtig. Die Calcinierung erfolgt bei einer Temperatur zwischen 300 und 500° C, vorzugsweise zwischen 350 und 450° C, während einer Dauer von 1 bis 10 Stunden. Die Calcinierung kann in Luft, in Brennerabgasen, in mit einem Schutzgas verdünntem Sauerstoff oder in einem reduzierenden Gas erfolgen. Die Calcinierungstemperatur oder Calcinierungsatmosphäre können während der Verfahrensdauer geändert werden. Die katalytischen Eigenschaften lassen sich durch Anwendung besonderer Calcinierungsbedingungen bis zu einem gewissen Grade steigern. Wenn die Katalysatorzusammensetzung auf einen porösen, gegossenen Träger wie α -Aluminiumoxid, oder Carborundum aufgebracht wird, kann der Katalysator durch Tauchen des Trägers in eine die Ausgangsstoffe enthaltende Lösung und Erhitzen des imprägnierten

709830/0963

- 8 -
. 2 -

Trägers zur Trocknung mit anschließender Calcinierung hergestellt werden. Man kann auch die Ausgangsstoffe trocknen, die erhaltenen ungeformten Stoffe calcinieren, die calcinierten Stoffe zu einem Pulver mahlen, eine Aufschlammung in Wasser herstellen und den Träger mit dieser Aufschlammung beschichten.

Die Verwendung des Katalysators nach der Erfindung unterscheidet sich nicht von herkömmlichen Verfahren zur katalytischen Oxidation von Acrolein oder Methacrolein. Die Reaktion wird im wesentlichen derart durchgeführt, daß ein ein α,β -ungesättigtes Aldehyd und molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas bei einer Temperatur zwischen 230 und 380° C, vorzugsweise zwischen 240 und 350° C, unter einem Druck von etwa 0,5 bis 10 Atm abs, vorzugsweise zwischen 1 und 5 Atm abs, mit einer Einwirkungsdauer des Katalysators zwischen 0,5 und 20 sec, vorzugsweise zwischen 1 und 10 sec über den Katalysator geleitet wird. Bei diesem Verfahren wird der molekulare Sauerstoff vorzugsweise in einem Anteil von 0,2 bis 5 Mol des eingesetzten Aldehyds benutzt. Damit sich die katalytischen Eigenschaften vollständig auswirken können, wird bevorzugt Dampf als Verdünnungsmittel in einem Anteil von 1 bis 20 Mol des Aldehyds zu dem Reaktionsgas zugesetzt.

Damit das Verfahren zur Herstellung einer α,β -ungesättigten Säure unter Ausnutzung der Eigenschaften des Katalysators nach der Erfindung wirtschaftlich arbeitet, muß man die α,β -ungesättigte Säure in einem sog. kontinuierlichen Zweistufenverfahren aus dem entsprechenden Olefin herstellen, wo ein Katalysator zur Bildung eines α,β -ungesättigten Aldehyds durch katalytische Oxidation aus einem Olefin und der Katalysator nach der Erfindung jeweils eingesetzt werden. Wenn z. B. Acrylsäure aus Propylen hergestellt werden soll, kann das Reaktionsgas vom Ausgang des Reaktors der ersten Stufe zur Herstellung von Acrolein ohne Abtrennung und Reinigung in den Reaktor der zweiten Stufe geleitet werden, der mit dem Katalysator nach der Erfindung gefüllt ist. Nach Bedarf kann Sauerstoff oder ein Verdünnungsgas

709830/0963

- 7 -
. 9 -

zusätzlich mit dem Reaktionsgas in den Reaktor der zweiten Stufe eingeleitet werden. In diesem Fall wird die katalytische Reaktion durch das Vorhandensein von nichtungesetztem Propylen oder Nebenprodukten der Reaktion der ersten Stufe wie Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Essigsäure oder Acetaldehyd nicht beeinträchtigt.

Im Rahmen des kontinuierlichen Zweistufenverfahrens läuft die Reaktion in der ersten Stufe, nämlich die katalytische Dampfphasenoxidation eines α, β -ungesättigten Olefins, wie Propylen, in bekannter Weise ab.

Zusätzlich zu der erzielten hohen Ausbeute zeichnet sich der Katalysator nach der Erfindung durch eine lange Lebensdauer aus. Einige Katalysatoren zur Dampfphasenoxidation von Olefinen oder α, β -ungesättigten Aldehyden behalten ihre Anfangsaktivität nur für ziemlich kurze Zeit beim Ablauf des Oxidationsverfahrens; jedoch der Katalysator nach der Erfindung zeigt nur eine geringe Neigung zur Verringerung der Aktivität im Dauerversuch. Außerdem bringt der Katalysator nach der Erfindung einen bemerkenswerten Anstieg der Selektivität während des Ablaufs der Oxidation.

Ein weiterer Vorteil des Katalysators nach der Erfindung ist seine hohe mechanische Festigkeit, die sich während des Oxidationsverfahrens noch steigert.

Demzufolge stellt die Erfindung einen Oxidationskatalysator für einen technischen Einsatz zur Verfügung. Dadurch ist eine wirtschaftliche Herstellung von Acrylsäure möglich. Der Katalysator nach der Erfindung wird auch zur Herstellung von Methacrylsäure aus Methacrolein eingesetzt, ebenso wie zur Herstellung von Methacrylsäure aus Acrolein.

- 2 -
- 10 -

Die Erfindung wird im folgenden unter Bezugnahme auf Einzelbeispiele erläutert. Umwandlung, Ausbeute und Selektivität sind jeweils in Molverhältnissen angegeben.

Beispiel 1

In 90 ml warmem Wasser werden 136 g Nickelnitrat gelöst. Unter Umrühren werden allmählich 159 g Antimontrioxid zugegeben. Die erhaltene Aufschlämmung wird zur Konzentration erhitzt und bei 90° C getrocknet. Anschließend wird das Produkt bei einer Temperatur von 800° C 3 Stunden lang in einem Muffelofen calciniert. Das calcinierte Produkt wird auf eine Teilchengröße entsprechend einem 60 Maschensieb gemahlen. Dieses Produkt wird als Pulver A bezeichnet.

Etwa 540 ml reines Wasser werden auf etwa 80° C erhitzt. Unter Umrühren werden allmählich 8,1 g Ammoniumparawolframat, 63,9 g Ammoniumparamolybdat, 8,4 g Ammoniummetavanadat und 2,8 g Cuprochlorid zugegeben. Die erhaltene Lösung wird langsam unter Umrühren in das Pulver A eingeleitet, bis man eine vollständige Mischung erhält. Dann werden 50 g amorphes Siliciumoxidhydrat der Handelsbezeichnung "Carplex Nr. 67" zugefügt. Daran anschließend wird unter Umrühren gemischt.

Die erhaltene Aufschlämmung wird auf 80 bis 100° C erhitzt und erforderlichenfalls unter Rühren zur Trockene eingedampft. Das Produkt wird weiter 16 Stunden lang in einem Trockner bei einer Temperatur von 90° C getrocknet und dann auf eine Teilchengröße entsprechend einem 24 Maschensieb gemahlen.

Das erhaltene Pulver wird mit 1,5 Gewichtsprozent Graphit vollständig gemischt und zu zylindrischen Tabletten von 5 mm Durchmesser und 4 mm Dicke in einer Tablettiermaschine ausgeformt. Die Tabletten werden bei einer Temperatur von 400° C 5 Stunden lang in einem Muffelofen gebrannt, damit man den Katalysator erhält.

709830/0963

- 9 -
- 71 -

Der erhaltene Katalysator hat in Atomverhältnissen folgende Zusammensetzung:

Sb : Ni : Mo : V : W : Cu : Si = 100 : 43 : 35 : 7 : 3 : 3 : 80

Durch Röntgenstrahlbeugung läßt sich zeigen, daß die Hauptkomponente des Pulvers A als NiSb_2O_6 vorliegt.

Unter Einsatz von 50 ml des Katalysators in ein Reaktionsrohr aus nichtrostendem Stahl mit einem Salpetermantel wird Acrolein katalytisch oxidiert. Das Gas aus 4 % Acrolein, 46 % Dampf und 50 % Luft wird mit einer Raum-Volumengeschwindigkeit von 870 h^{-1} bezogen auf 0° C durch das Reaktionsrohr geleitet.

Wenn die Temperatur des Salpeterbades auf 270° C gehalten wird, erhält man eine Umwandlung des Acrolein, eine Ausbeute an Acrylsäure und eine Selektivität für Acrylsäure jeweils von 97,9 %, 91,2 % und 93,2 %. Hauptsächlichste Nebenprodukte der Reaktion sind Essigsäure, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Acetaldehyd.

Beispiel 2

Auf entsprechende Weise wie in Beispiel 1 wird der nachstehende Katalysator mit den angegebenen Atomverhältnissen hergestellt:

Sb : Ni : Mo : V : W : Cu : Si = 100 : 43 : 70 : 14 : 6 : 6
:160

Die katalytische Oxidation von Acrolein wird bei einer Temperatur von 270° C auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Umwandlung von Acrolein, die Ausbeute an Acrylsäure und die Selektivität für Acrylsäure ergeben sich jeweils zu 98,8 %, 87,6 % und 88,7 %.

- 10 -
12.

Beispiel 3

Etwa 540 ml reines Wasser werden auf eine Temperatur von 80° C erhitzt. Dann werden unter Umrühren allmählich 63,9 g Ammoniumparamolybdat, 8,4 g Ammoniummetavanadat und 4,6 g Niobhydroxid $\text{NbO}(\text{OH})_4$ zugegeben und darin aufgelöst. Die erhaltene Lösung wird langsam in 200 g des Pulvers A nach Beispiel 1 eingerührt, bis man eine vollständige Mischung erhält. Dann werden 50 g amorphes Siliciumoxidhydrat "Carplex Nr. 67" zugegeben und unter Rühren gemischt. Die erhaltene Aufschlämmung wird erforderlichenfalls unter weiterem Rühren auf eine Temperatur von 80 bis 100° C erhitzt und zur Trockene eingedampft. Das Reaktionsprodukt wird bei 90° C 16 Stunden lang in einem Trockner getrocknet und dann auf eine Teilchengröße entsprechend einem 24 Maschensieb gemahlen.

Das erhaltene Pulver wird mit 1,5 Gewichtsprozent Graphit zersetzt und vollständig gemischt. Es erfolgt eine Ausformung zu zylindrischen Tabletten von 5 mm Durchmesser und 4 mm Dicke in einer Teblettiermaschine. Die Tabletten werden 5 Stunden lang bei einer Temperatur von 400° C in Muffelofen calciniert, damit man den Katalysator erhält.

Der erhaltene Katalysator hat folgende Zusammensetzung in Atomverhältnissen

$\text{Sb} : \text{Ni} : \text{Mo} : \text{V} : \text{Nb} : \text{Si} = 100 : 43 : 35 : 7 : 3 : 80$

Die katalytische Oxidation von Acrolein wird mit diesem Katalysator bei einer Temperatur von 280° C in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Umwandlung von Acrolein, die Ausbeute an Acrylsäure und die Selektivität für Acrylsäure ergeben sich jeweils zu 94,4 %, 86,2 % und 88,6 %.

709830/0963

- 14 - 13 -

Beispiel 4

Etwa 400 ml reines Wasser werden auf etwa 80° C erhitzt. 63,9 g Ammoniumparamolybdat, 8,4 g Ammoniummetavanadat werden darin gelöst. Gesondert werden 18,4 g Oxalsäure in 140 ml reinem Wasser gelöst und 9,2 g Niobhydroxid $\text{NbO}(\text{OH})_3$ zugegeben. Anschließend erfolgt durch Erhitzen auf 80° C eine vollständige Lösung. Die beiden Lösungen werden miteinander gemischt. Dann werden 200 g des Fulvers A nach Beispiel 1 langsam unter Umrühren zugegeben, damit man eine vollständige Mischung erhält. Schließlich werden unter Umrühren 50 g Siliciumoxidhydrat "Carplex Nr. 67" einge-mischt. Die erhaltene Aufschlammung wird unter Umrühren 2 Stunden lang auf eine Temperatur von 80 bis 85° C erhitzt. Anschließend erfolgt eine Konzentrierung zur Trockene in einem Wasserbad. Das Produkt wird weiterhin 16 Stunden lang auf 90° C in einem Trockner erhitzt und dann auf eine Teilchengröße entsprechend einem 24 Maschensieb gemahlen.

Dem erhaltenen Pulver werden 1,5 Gewichtsprozent Graphit zugegeben, es erfolgt eine vollständige Mischung und eine Ausformung in Tabletten von 5 mm Durchmesser und 4 mm Dicke in einer Tablettiermaschine. Die Tabletten werden in einem Muffelofen 5 Stunden lang bei einer Temperatur von 400° C calciniert, so daß man den Katalysator erhält.

Der Katalysator hat folgende Zusammensetzung in Atomverhältnisse

$\text{Sb} : \text{Ni} : \text{Mo} : \text{V} : \text{Nb} : \text{Si} = 100 : 43 : 35 : 7 : 6 : 80$

Mit diesem Katalysator wird Acrolein bei einer Temperatur von 230° C nach der Arbeitsweise des Beispiels 1 katalytisch oxidiert. Die Umwandlung von Acrolein, die Ausbeute an Acrylsäure und die Selektivität für Acrylsäure betragen jeweils 94,3 %, 86,5 % und 91,7 %.

709830/0963

- 12 - 14 -

Beispiel 5

Etwa 540 ml reines Wasser werden auf eine Temperatur von etwa 80° C erhitzt; dann werden allmählich unter Umrühren 63,9 g Ammoniumparamolybdat, 8,4 g Ammoniummetavanadat, 4,6 g Niobhydroxid $\text{NbO}(\text{OH})_3$ und 2,8 g Cuprochlorid zugegeben und darin gelöst. Die erhaltene Lösung wird langsam in 200 g des Pulvers A nach Beispiel 1 eingegeben und unter Rühren vollständig vermischt. Dann gibt man 50 g Siliciumoxidhydrat "Carplex Nr. 67" zu und mischt unter Umrühren.

Nach der Arbeitsweise des Beispiels 1 erhält man einen Katalysator der folgenden Zusammensetzung in Atomverhältnisse:

$\text{Sb} : \text{Ni} : \text{Mo} : \text{V} : \text{Nb} : \text{Cu} : \text{Si} = 100 : 43 : 35 : 7 : 3 : 3 : 80$

Mit diesem Katalysator wird Acrolein bei einer Temperatur von 270° C nach der Arbeitsweise des Beispiels 1 katalytisch oxidiert. Die Umwandlung von Acrolein, die Ausbeute an Acrylsäure und die Selektivität für Acrylsäure betragen jeweils 97,7 %, 85,3 % und 87,3 %.

Beispiel 6

Die kontinuierliche Zweistufenherstellung von Acrylsäure aus Propylen erfolgt unter Druck in einem Versuchslauf von 30 Tagen Dauer mit zwei Reaktionsrohren, die hintereinandergeschaltet sind. Jedes Reaktionsrohr hat 20 mm Durchmesser und ist 600 mm lang und mit einem Salpetermantel ausgestattet.

Das Reaktionsrohr für die erste Stufe wird mit 100 ml eines Katalysators im wesentlichen aus Molybdänoxid gefüllt. Dieser Katalysator hat eine Aktivität für die Herstellung von Acrolein. Das Reaktionsrohr für die zweite Reaktionsstufe wird mit 60 ml des Katalysators nach Beispiel 2 gefüllt. In das Reaktionsrohr der ersten Stufe wird ein Gasgemisch aus Propylen, Dampf und

709830/0963

- 15 -

Luft gemäß Tabelle 1 eingeleitet. Das aus der ersten Reaktionsstufe austretende Gas wird unmittelbar in das Reaktionsrohr der zweiten Stufe eingeleitet.

Die Reaktionsbedingungen in jeder Stufe sind in der Tabelle 1 angegeben. Die Ausbeuten bezogen auf Propylen und die Ausbeuten an Acrylsäure in der zweiten Stufe bezogen auf das eingegebene Acrolein sind in Tabelle 2 angegeben. Die in jeder Stufe erhaltenen Nebenprodukte sind im wesentlichen Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Essigsäure und Acetaldehyd.

Tabelle 1

	erste Stufe	zweite Stufe
Einsatz	Propylen 5 %	
	Dampf 40 %	Reaktionsprodukt
	Luft 55 %	der ersten Stufe
Raum-Volumenge- schwindigkeit (*)	450 h ⁻¹	750 h ⁻¹
Reaktionsdruck (abs)	3 Atm	3 Atm

(*) bezogen auf das Gasvolumen bei einer Temperatur von 0° C unter einem Druck von 3 Atm.

709830/0963

- 24 -
16Tabelle 2

Reaktionsdauer in Tage		1	7	20	30	
Reaktionstemperatur	erste Stufe (°C)	330	330	330	330	
	zweite Stufe(°C)	260	270	270	70	
Analyse	am Ausgang der ersten Stufe	Umwandlung von Propylen (%)	95,6	-	-	94,3
		Ausbeute an Acrolein (%)	69,4	-	-	70,9
		Ausbeute an Acrylsäure (%)	15,1	-	-	13,4
	am Ausgang der zweiten Stufe	Umwandlung von Propylen (%)	96,2	95,8	95,3	95,0
		Ausbeute an Acrolein (%)	7,8	4,4	4,3	4,5
		Ausbeute an Acrylsäure (%)	68,0	70,9	71,9	72,0
		Ausbeute an Acrylsäure bezogen auf das in die zweite Stufe eingesetzte Acrolein*	76,2	-	-	82,7

* berechnet nach der folgenden Gleichung:

$$\text{Ausbeute an Acrylsäure bezogen auf Acrolein} = \frac{\text{Zunahme an Molen von Acrylsäure in der zweiten Stufe}}{\text{Moleneinsatz an Acrolein in der zweiten Stufe}} \times 100$$

709830/0963

"Zunahme von Molen von Acrylsäure in der zweiten Stufe" ist gleichwertig der Ausbeute an Acrylsäure am Ausgang der zweiten Stufe (Ausbeute an Acrylsäure am Ausgang der zweiten Stufe) - (Ausbeute an Acrylsäure am Ausgang der ersten Stufe) und der "Moleneinsatz von Acrolein in der zweiten Stufe" ist gleichwertig für (Ausbeute an Acrolein am Ausgang der ersten Stufe).

Durch Messung der Änderung der Reaktion über eine Zeitdauer von einem Monat ergibt sich, daß der Katalysator nach der Erfindung im wesentlichen gleichbleibende Eigenschaften unter den gegebenen Reaktionsbedingungen bei einer Reaktionsdauer von sieben und mehr Tagen hat. Man erkennt die lange Lebensdauer des Katalysators unter den angegebenen Reaktionsbedingungen.

Beispiel 7

Unter Verwendung des Katalysators nach Beispiel 5 wird nach der Arbeitsweise des Beispiels 6 eine kontinuierliche zweistufige Reaktion durchgeführt. Die Reaktion wird unter den in Tabelle 1 angegebenen Verfahrensbedingungen mit der Abwandlung durchgeführt, daß der Katalysator für die erste Stufe in einem anderen Anteil und der Katalysator nach Beispiel 5 in der zweiten Reaktionsstufe eingesetzt wird. Die Messungen sind in Tabelle 3 angegeben. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zeigt die Ausbeute an Acrylsäure eine ansteigende Tendenz am oder nach dem 7. Tag der Reaktionsdauer. Der Katalysator nach der Erfindung zeigt eine sehr lange Lebensdauer, auch unter diesen Reaktionsbedingungen.

- 16 -
48Tabelle 3

Reaktionsdauer in Tagen			1	7	20	30
Reaktionstemperatur	erste Stufe (°C)		330	330	330	330
	zweite Stufe (°C)		270	280	280	280
Analyse	am Ausgang der ersten Stufe	Umwandlung von Propylen (%)	93,5	-	-	93,1
		Ausbeute an Acrolein (%)	74,4	-	-	74,4
		Ausbeute an Acrylsäure(%)	11,0	-	-	10,7
	am Ausgang der zweiten Stufe	Umwandlung von Propylen (%)	94,6	94,5	94,5	94,0
		Ausbeute an Acrolein (%)	7,6	3,2	3,7	3,1
		Ausbeute an Acrylsäure(%)	68,2	71,5	72,4	72,5
		Ausbeute an Acrylsäure (%) bezogen auf das in die zweite Stufe eingesetzte Acrolein	76,9	-	-	83,1

Vergleichsbeispiel

In 700 ml konzentrierte Salpetersäure werden nach und nach 157 g metallisches Antimon eingerührt, damit das Antimon oxidiert wird. Wenn kein Stickstoffdioxidgas mehr erzeugt wird, wird in das Gemisch eine Lösung von 157 g Nickelnitrat in 150 ml reines Wasser eingegeben. Anschließend wird unter Umrühren erhitzt und zur Trockene eingedampft. Der erhaltene Feststoff wird zu einem

709830/0963

- 19 -

Pulver gemahlen und bei einer Temperatur von 800°C in Luft 3 Stunden lang calciniert. Dieses Pulver wird einer Lösung von 79,5 g Ammoniumparamolybdat und 10,5 g Ammoniummetavanadat in 700 ml erhitztem reinen Wasser zugegeben. Dem Gemisch wird ferner Kieselöl mit einem Gehalt von 54 g SiO_2 zugesetzt, und das Gemisch wird durchgemischt. Die erhaltene Aufschlämmung wird zur Trockene eingedampft, zu einem Pulver gemahlen und eine Stunde lang bei einer Temperatur von 350°C calciniert. Dem Pulver werden 1 Gewichtsprozent Graphitpulver beigemischt. Das Produkt wird zu Tabletten von 4 mm Durchmesser und 4 mm Dicke ausgeformt. Die Tabletten werden 5 Stunden lang in Luft bei einer Temperatur von 380°C calciniert.

Das Atomverhältnis der Bestandteile innerhalb des erhaltenen Katalysators ist wie folgt:

$$\text{Sb} : \text{Ni} : \text{Mo} : \text{V} (: \text{Si}) = 100 : 42 : 35 : 7 (:70)$$

Zur katalytischen Oxidation von Acrolein werden 50 ml des erhaltenen Katalysators in ein nichtrostendes Stahlrohr von 20 mm Innendurchmesser gepackt. Das Stahlrohr wird in einem Salpeterbad erhitzt. Das Reaktionsgas mit 4 % Acrolein, 46 % Dampf und 50 % Luft wird mit einer Raum-Volumengeschwindigkeit von 870 h^{-1} bezogen auf 0°C durchgeleitet.

Bei einer Badtemperatur von 270°C erhält man eine Umwandlung von Acrolein, eine Ausbeute an Acrylsäure und eine Selektivität für Acrylsäure jeweils von 96,6 %, 83,1 % und 86,0 %.

Beispiel 8

Ein Katalysator mit folgenden Atomverhältnissen der Bestandteile wird nach der Arbeitsweise des Beispiels 5 zubereitet, wobei jedoch der Kieselerdeanteil geändert wird.

$$\text{Sb} : \text{Ni} : \text{Mo} : \text{V} : \text{Nb} : \text{Cu} : \text{Si} = 100 : 43 : 35 : 7 : 3 : 3 : 20$$

Mit diesem Katalysator wird eine kontinuierliche Zweistufenreaktion nach der Arbeitsweise des Beispiels 6 unter den in Tabelle 1 angegebenen Verfahrensbedingungen mit der Abwandlung durchgeführt, daß der Anteil des Katalysators für die erste Reaktionsstufe geändert wird. Die Messwerte sind in Tabelle 4 angegeben. Die Wirksamkeit des Katalysators für die zweite Reaktionsstufe steigt nach 30 Tagen um 5 % in der Acrylsäureausbeute am Ausgang des Reaktors der zweiten Stufe an. Die Acrylsäureausbeute ändert sich nicht zwischen 30 und 80 Tagen Versuchsdauer. Der Katalysator nach der Erfindung zeigt eine sehr hohe Ausbeute und hat eine sehr lange Lebensdauer auch unter diesen Reaktionsbedingungen.

Tabelle 4

Reaktionsdauer in Tagen		1	30	80
Reaktionstemperatur	erste Stufe (°C)	330	330	330
	zweite Stufe (°C)	270	270	270
Analyse am Ausgang der ersten Stufe	Umwandlung von Propylen (%)	93,9	94,7	94,4
	Ausbeute an Acrolein (%)	72,3	72,1	71,5
	Ausbeute an Acrylsäure(%)	10,9	11,3	12,1
am Ausgang der zweiten Stufe	Umwandlung von Propylen (%)	95,0	95,1	95,3
	Ausbeute an Acrolein (%)	2,7	1,6	1,4
	Ausbeute an Acrylsäure(%)	71,8	76,8	76,8
Ausbeute an Acrylsäure(%) bezogen auf das in die zweite Stufe eingesetzte Acrolein		84,2	90,8	90,5

709830/0963

- 21 -

Beispiel 9

Ein Katalysator mit folgenden Atomverhältnissen der Bestandteile wird nach der Arbeitsweise des Beispiels 5, jedoch ohne Kiesel-erde zubereitet.

Sb : Ni : Mo : V : Nb : Cu = 100 : 43 : 35 : 7 : 3 : 3

Eine katalytische Oxidation von Acrolein wird nach der Arbeitsweise des Beispiels 1 bei einer Temperatur von 250° C mit diesem Katalysator durchgeführt. Die Umwandlung von Acrolein, die Ausbeute an Acrylsäure und die Selektivität für Acrylsäure sind jeweils 97,9 %, 93,2 % und 95,2 %.

709830/0963